

517661

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES  
PATENTWESENS (NÜRNBERG) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/007784 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C22C 29/08**, 26/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007462
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juli 2003 (10.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 31 303.2 10. Juli 2002 (10.07.2002) DE  
102 48 898.3 18. Oktober 2002 (18.10.2002) DE  
102 58 537.7 14. Dezember 2002 (14.12.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BOART LONGYEAR GMBH & CO. KG HARTMETALLWERKZEUG FABRIK** [DE/DE]; Städeweg 18-24, 36151 Burghaun (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KONYASHIN, Igor** [RU/DE]; Auf dem Hofberg 10, 36088 Hünfeld (DE).
- (54) Title: **HARD METAL IN PARTICULAR FOR CUTTING STONE, CONCRETE AND ASPHALT**
- (54) Bezeichnung: **HARTMETALL FÜR INSBESONDERE GESTEIN-, BETON- UND ASPHALTSCHNEIDEN**
- (57) Abstract: The invention relates to a hard metal made from WC for tools for the mechanical working of stone, concrete and asphalt in particular, with 5 to 25 wt. % of binder made from Co or Co and Ni and with a coercivity field strength of up to 30.0 kA/m or whereby the binder is made from at least 5 vol. % of nanoparticles with ordered phases of W, Co and/or C. The hard metal has a magnetic saturation ( $\sigma$  or  $4\pi\sigma$ , each in units of microtesla cubic meters per kilogram) depending on the co-proportion (X) in wt. % of the hard metal in a range of  $\sigma = 0.11X$  to  $\sigma = 0.137X$  or  $4\pi\sigma = 0.44\pi X$  to  $4\pi\sigma = 0.548\pi X$ .
- (57) Zusammenfassung: Hartmetall aus WC für Werkzeuge zum mechanischen Bearbeiten von insbesondere Gestein, Beton und Asphalt, mit 5 bis 25 Gew.-% Binder auf der Basis von Co oder Co und Ni und mit einer Koerzitivfeldstärke bis 30,0 kA/m oder wobei der Binder mindestens 5 Vol.-% Nano-Partikel aus geordneten Phasen von W, Co und/oder C enthält. Das Hartmetall weist eine magnetische Sättigung ( $\sigma$  oder  $4\pi\sigma$ , jeweils in Einheiten von Mikrottesla mal Kubikmeter pro Kilogramm) in Abhängigkeit des Co-Anteils (X) in Gew.-% des Hartmetalls in einem Bereich von  $\sigma = 0,11X$  bis  $\sigma = 0,137X$  oder  $4\pi\sigma = 0,44\pi X$  bis  $4\pi\sigma = 0,548\pi X$  auf.
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/007784 A2

## **Hartmetall für insbesondere Gestein-, Beton- und Asphaltschneiden**

Die Erfindung bezieht sich auf ein Hartmetall für Werkzeuge zum mechanischen Bearbeiten von insbesondere Gestein, Beton und Asphalt sowie auf ein mit einem solchen Hartmetall ausgestattetes Werkzeug.

Für das Gestein-, Beton- und Asphaltschneiden werden in der Praxis grobkörnige Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetalle (WC-Co-Hartmetalle) mit mittlerer WC-Korngröße von ca. 2 bis 10  $\mu\text{m}$  verwendet. Die WC-Mittelkorngröße in Hartmetallen kann beispielsweise durch das Linienschnittverfahren bestimmt werden.

Es versteht sich, dass die hier genannten WC-Hartmetalle beliebige Kombinationen und Verhältnisse von Wolfram und Kohlenstoff (Karbid) aufweisen können. Die Gesamtheit dieser Kombinationen von Wolframkarbid ist sowohl in der folgenden Beschreibung als auch in den Ansprüchen mit WC abgekürzt.

Im Hartmetall-Gefüge zwischen grobkörnigen WC-Körnern befinden sich relativ dicke Zwischenschichten des Co-Binders. Die Koerzitivfeldstärkewerte des Hartmetalls zeigen dabei an, wie dick die Co-Zwischenschichten sind. Normalerweise liegen die Koerzitivfeldstärkewerte der grobkörnigen Hartmetalle in einem Bereich bis 17,0 kA/m.

Nach dem allgemeinen Stand der Hartmetallforschung soll der Kohlenstoffgehalt von Hartmetallen etwa in der Mitte des zweiphasigen Feldes (ohne freien Kohlenstoff und  $\eta$ -Phase) liegen (H. Suzuki, H. Kubota, "Planseeberichte Pulvermetallurgie", 1966, Bd. 14, 2, S. 96-109). Hierbei sollen die besten Werte von Biegebruchfestigkeit in Kombination mit hoher Härte erreichbar sein.

Die Konzentration des Wolframs im Co-Binder des WC-Co-Hartmetalls ist dabei vom Kohlenstoffgehalt abhängig. So ist die Wolfram-Konzentration bei niedrigem Kohlenstoffgehalt wesentlich höher. Die W-Konzentration bzw. der Kohlenstoffgehalt in einem WC-Co-Hartmetall mit einem bestimmten Co-Gehalt kann durch den Wert der magnetischen Sättigung definiert werden. Die magnetische Sättigung eines Hartmetalls wird sowohl als magnetisches Moment pro Gewichtseinheit  $\sigma$  (auf Englisch "magnetic moment/ unit wt.") als auch als Induktivität der Sättigung pro Gewichtseinheit  $4\pi\sigma$  (auf Englisch "saturation induction/ unit wt.") definiert (B.Roebuck. "Magnetic Moment (Saturation) Measurements on Hardmetals", Int. J. Refr. Met. Hard Mater., 14(1996) 419). Das magnetische Moment muss mit  $4\pi$  multipliziert werden, um die Induktivität der Sättigung zu erhalten, so dass das magnetische Moment  $\sigma$  von reinem Co 16,1  $\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  und die Induktivität der Sättigung  $4\pi\sigma$  von reinem Co 201,9  $\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  beträgt.

Ein Hartmetall für Werkzeuge zum Schneiden von Gestein, Beton und Asphalt wird beispielsweise in der US-PS 4,859,543 beschrieben. Dieses Patent beansprucht Hartmetalle mit einem Verhältnis zwischen Härte (Y, Rockwell A) und Co-Gehalt (X, Gew.-%) im Bereich von  $X = 4,2 - 12$  und  $Y = 91 - 0,62 X$ .

Die EP 1 205 569 A2 und EP 1 043 415 A2 betreffen Hartmetalle für die Metallschneidwerkzeuge mit niedrigem Kohlenstoffgehalt bzw. niedrigen Werten der magnetischen Sättigung. Beide Offenlegungsschriften beschreiben jeweils Hartmetalle, die über 1 Gew.-% kubische Karbide (TaC, TiC und NbC) enthalten. Der Einsatz und die genannte Mindestmenge dieser kubischen Karbide ist für die Anwendung der Hartmetalle für Metallschneidwerkzeuge zwingend notwendig.

Hartmetalle für Werkzeuge für die Bau- oder Bergbauindustrie dürfen jedoch keine derart nennenswerten Bestandteile von Ta, Ti oder Nb enthalten, da deren kubische Karbide einen negativen Effekt auf die Bruchzähigkeit der WC-Co-Hartmetalle haben. Die im Bergbau gebräuchlichen Hartmetalle sind ausnahmslos Wolframkarbid-Kobalt-Legierungen (H. Kolaska, „Pulvermetallurgie der Hartmetalle“, Hagen, 1992, S.15/3).

Die DE 198 10 533 A1 beschreibt Hartmetalle zum Fräsen von Titan und Titanlegierungen mit einem Co-haltigen Binder mit relativ niedrigen Werten der magnetischen Sättigung. Hier liegt allerdings keine signifikante Verstärkung des Binders vor.

Schließlich beschreibt die US-Patentschrift 5,723,177 Hartmetalle, die 3 bis 60 Vol.% Diamantkörner mit einer Beschichtung aus Karbiden, Nitriden und/oder Karbonitriden der chemischen Elemente der Gruppen IV, V und VI des Periodensystems enthalten. Durch diese Beschichtung wird das direkte Auflösen der Diamantkörner im flüssigen Binder während des Sinterns vermieden. Allerdings wird die Beschichtung selbst relativ schnell im flüssigen Binder gelöst.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Hartmetall bzw. ein hartmetallbestücktes Werkzeug mit verbesserten Eigenschaften und Leistungen zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch ein Hartmetall mit den Merkmalen des Anspruchs 1, des Anspruchs 6 oder des Anspruchs 13 bzw. ein Werkzeug nach Anspruch 28 gelöst.

Durch die Absenkung der magnetischen Sättigung in den in Anspruch 1 angegebenen Bereich wird bei gattungsgemäßen, insbesondere grobkörnigen Hartmetallen entgegen herkömmlichem Forschungsstand eine Erhöhung der Biegebruchfestigkeit erreicht. Trotz des niedrigen Kohlenstoffgehaltes bilden sich dabei keine Makrobereiche von  $\eta$ -Phasen aus. Die Leistungsverbesserung wirkt sich insbesondere bei Hartmetallen mit Koerzitivfeldstärkewerten von bis zu 9,5 kA/m, besser noch bis 8 kA/m, vorzugsweise aber im Bereich von 1,6 - 6,4 kA/m aus. Dabei ist die WC-Mittelkorngröße vorzugsweise aus einem Bereich von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ , besser aus einem Bereich von 2  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ , und besonders bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 20  $\mu\text{m}$  zu wählen.

Es ist bekannt, daß der Zustand des Binders eine entscheidende Rolle für die Leistungsfähigkeit grobkörniger Hartmetalle spielt. Obschon in der derzeitigen Forschung der allgemeine Standpunkt vertreten wird, daß die WC- bzw. W-Konzentration im Binder nicht höher als 20 Gew.-% (ca. 9 Atom-%) sein kann (J. Willbrand, U. Wieland, "Techn.Mitt.Krupp.Forsch.-Ber.", 1975, Bd. 33, 1, S. 41 - 44), läßt sich bei dem erfindungsgemäßen Hartmetall durch eine hohe Konzentration des Wolframs von 10 bis 30 Atom-% im Binder das Co wesentlich verstärken. Der in der Literatur beschriebene größte Wert der Gitterkonstante von Co in WC-Co-Hartmetallen ist normalerweise nicht höher als 0,357 nm (ca. 1% höher als der Wert von reinem Co) (H.Suzuki, H. Kubota, "Planseeberichte Pulvermetallurgie", 1966, Bd. 14, 2, S. 96 - 109). Bei dem erfindungsgemäßen Hartmetall ist die Gitterkonstante des Kobalts im Binder durch die höhere Konzentration des Wolframs jedoch über 1 bis 5% größer als die von reinem Kobalt (0,3545 nm).

Es hat sich gezeigt, daß zum Erreichen der bevorzugten Eigenschaften bei Hartmetallen mit relativ dünnen Binderzwischen-schichten bzw. hohen Koerzitivfeldstärkewerten von 17 kA/m bis zu 30 kA/m die W-Konzentration im Binder noch etwas höher sein muß, damit der Binder solcher Hartmetalle effektiv verstärkt wird. Dies bedeutet, daß die Werte der magnetischen Sättigung solcher Hartmetalle erfindungsgemäß noch niedriger als die besonders grobkörniger Hartmetalle zu wählen sind, nämlich aus dem in Anspruch 6 angegebenen Bereich.

Das erfindungsgemäße Hartmetall läßt sich noch weiter verstärken, indem in dem Binder Nano-Partikel (Partikel feiner als 100 nm) aus Wolfram und Kobalt und/oder Kohlenstoff in der Co-Matrix eingebettet sind. Dadurch sind im Vergleich zu herkömmlichen Hartmetallen die Verschleißfestigkeit und Biegebruchfestigkeit des Hartmetalls wesentlich erhöht. Die Biegebruchfestigkeit derartiger Hartmetalle ist bis zu 30% höher als die konventioneller Hartmetalle mit ähnlicher WC-Korngröße und gleichem Co-Gehalt.

Erreicht die Einlagerung von Nano-Partikeln im Binder in Hartmetallen mit einer magnetischen Sättigung in dem in Anspruch 1, 6 und 13 angegebenen Bereich eine Größenordnung von mindestens 5 Vol.-% des Binders, so sind völlig unerwartet viele mechanische Eigenschaften wie Härte, Bruchzähigkeit, Bruchfestigkeit signifikant höher als die von konventionellen Hartmetallen und zwar wider Erwarten unabhängig von den Koerzitivfeldstärkewerten. Das gilt sowohl für grobkörnige als auch für feinkörnige Hartmetalle und sogar für solche zum Schneiden von Metallen.

Ein mindestens 5 Vol.-% Nano-Partikel im Binder aufweisendes erfindungsgemäßes Hartmetall kann bevorzugt bis zu 40 Gew.-% Karbide, Nitride und/oder Karbonitride von Ta, Nb, Ti, V, Cr, Mo, B, Zr und/oder Hf enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Nano-Partikel dabei weiterhin Ni, Fe, Ta, Nb, Ti, V, Cr, Mo, Zr und/oder Hf. Die mit der Kobaltmatrix kohärenten Nano-Partikel sorgen für eine Stabilisierung des Binders und somit für die bereits beschriebenen Verbesserungen der Hartmetalleigenschaften sowie eines damit versehenen Werkzeugs.

Vorteilhafterweise weisen die Nano-Partikel eine hexagonale oder kubische Gitterstruktur auf, wobei die Nano-Partikel aus einer oder mehrerer der Phasen  $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$  bestehen mit Werten X von 1 bis 7, Y von 1 bis 10 und Z von 0 bis 4. Insbesondere können die Nano-Partikel aus einer Phase  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  bestehen. Auch ist es möglich, daß die Nano-Partikel aus einer oder mehreren intermetallischen Phasen von Wolfram und Kobalt bestehen und so zu einer weiteren Verbesserung des Binders im Sinne der obengenannten Aufgabe beitragen.

Den Binder verstärkend kann sich auch auswirken, wenn dieser fcc-Co und/oder hcp-Co in Form einer festen Lösung von W und/oder C in Co aufweist. Die Gitterkonstanten dieser festen Lösung sind dabei größenordnungsmäßig 1 bis 5 % größer als die von reinem Co.

Auch kann der Binder weiterhin bis zu 30 Gew.-% Eisen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Hartmetalle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt bzw. hoher Konzentration von W im Binder erhalten außerdem anteilig oder sämtlich

runde WC-Körner, was eine sehr positive Wirkung auf die Standzeit hat. Unter runden WC-Körnern sind dabei nicht nur kreisrunde Formen, sondern sogar meist unregelmäßige Kornformen mit gerundeten Ecken, ohne scharfe Facettierungen zu verstehen.

Ebenso führen Anteile von jeweils bis zu 1,5 Gew.-% Cr, No, V, Zr und/oder Hf in Form von Karbiden und/oder festen Lösungen im Binder zu einer Verbesserung der Standzeit.

Die erfindungsgemäßen Hartmetalle mit hohem W-Gehalt im Binder können unter Einbindung beschichteter Diamantkörner sogar in der Gruppe der ultraharten Hartmetall-Materialien eine deutliche Leistungsverbesserung bewirken und erfolgreich verwendet werden, da die Kombination der hohen Wolframkonzentration im Binder bei niedriger magnetischer Sättigung einen Auflösungsprozeß der Beschichtung der Diamantkörner wesentlich unterdrückt. Bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das Hartmetall 3 Vol.-% bis 60 Vol.-% Diamant-Körner mit einer Beschichtung aus Karbiden, Karbonitriden und/oder Nitriden von Ti, Ta, Nb, W, Co, Mo, V, Zr, Hf und/oder Si auf.

Weitere Vorteile und Einzelheiten sind anhand der nachfolgend ausgeführten Beispiele 1 bis 4 und Abbildungen 1 bis 4 näher erläutert:

Abbildung 1 zeigt die Grenzwerte der magnetischen Sättigung für den in Anspruch 1 und 13 definierten Bereich.



Beispiel 1:

Es wurde ein WC-Co-Hartmetall mit 6,5% Gew.-% Co und niedrigem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Die Koerzitivfeldstärke dieses Hartmetalls beträgt 7,0 kA/m, die magnetische Sättigung ist  $\sigma = 0,8 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  bzw.  $4\pi\sigma = 10,0 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ , die Härte beträgt HV30 = 1100, die Biegebruchfestigkeit beträgt 2400 MPa. Im Makrobereich (am Lichtmikroskop) ist erkennbar, daß das Hartmetall runde WC-Körner, Co-Binder und keine  $\eta$ -Phase enthält. Zur Untersuchung durch TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) wurde eine foliendünne Probe hergestellt. Die W-Konzentration im Binder wurde an der Probe mit EDX (energy-dispersive X-ray microanalysis) gemessen. Die Co-Gitterkonstante wurde durch TEM und Röntgenuntersuchungen bestimmt.

Die W-Konzentration im Binder der Probe beträgt 18 bis 19 Atom-% und der Binder enthält Nano-Partikel, die in Abb. 2 dargestellt sind. Die Elektronenbeugungen des Binders zeigen Reflexe der wolframhaltigen kubischen Kobaltmatrix mit fcc-Struktur und der Gitterkonstante von 0,366 nm sowie Reflexe der dazwischen liegenden Nano-Partikel, die ca. 3 bis 10 nm groß sind (Abb. 3). Der größte messbare Dhkl-Wert der Nano-Partikel (Elektronenbeugungsaufnahme mit Zonenachsenorientierung der Kobaltmatrix entlang [111]) ist 0,215 nm.

Als Referenz wurde ein konventionelles Hartmetall mit 6,5% Co und normalem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Die Koerzitivfeldstärke des Referenzhartmetalls beträgt 6,4 kA/m, die magnetische Sättigung ist  $\sigma = 0,95 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  bzw.  $4\pi\sigma = 11,9 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ , Härte HV30 = 1140 und Biegebruchfestigkeit = 1950 MPa. Es wurden Straßenmeißel mit Schneidelementen aus beiden Hartmetallen hergestellt und an Straßenfräsen getestet.

Gefräst wurde verschleißintensiver Asphalt, im Mittel 20 cm über Betondecke, mit im Mittel 10 Metern Vorschub pro Minute. Die Fräse wurde zur Hälfte mit den Meißeln des neuen Hartmetalls und zur anderen Hälfte mit denen des konventionellen Hartmetalls bestückt.

Ergebnisse des 1. Feldtests:

Hartmetall	Verschleiß der Meißel, die eine Drehung ausführten, in mm	Anteil der Meißel, die keine Drehung vollführten (eventuelle Brüche) und Verschleiß, in mm	
Konventionell	6,9	30%	8,6
Neu	3,4	6%	3,8

Die Ergebnisse des 1. Feldtests zeigen, daß die Verbesserung der Verschleißfestigkeit des neuen Hartmetalls ca. 50% beträgt. Von den Meißeln, die keine Drehung vollführten, ist der Anteil an Meißeln mit dem neuen Hartmetall wesentlich niedriger als bei dem konventionellen Hartmetall. Hieraus ergibt sich, daß es bei dem neuen Hartmetall signifikant weniger Brüche und/oder zerstörischen Verschleiß während des Schneidens gibt.

Abb. 4 zeigt die verschlissenen Meißel nach dem Feldtest im Vergleich.

Beispiel 2:

Straßenmeißel mit Schneidelementen aus dem Hartmetall aus Beispiel 1 wurden beim Fräsen von im Mittel 30 cm dickem Zement mit im Mittel 8 Metern Vorschub pro Minute untersucht.

Ergebnisse des 2. Feldtests:

Hartmetall	Verschleiß, in mm	Anteil der gebrochenen Meißel
konventionell	9,7	13,6%
neue	2,8	2,4%

Die Ergebnisse des 2. Feldtests zeigen, daß die Verschleißfestigkeit des neuen Hartmetalls ca. 3 mal höher ist als die des konventionellen. Die Bruchzähigkeit des neuen Hartmetalls ist auch signifikant besser als die des konventionellen. Nach dem 2. Feldtest wurde festgestellt, dass sowohl die Schneidelemente aus dem neuen als auch diejenigen aus konventionellem Hartmetall thermische Risse (sogenannte "snake skin") aufwiesen. Die Risse in den Schneidelementen aus dem neuen Hartmetalls waren aber ungleich schmaler und kürzer als die im konventionellen Hartmetall.

Beispiel 3:

Es wurde ein WC-Co-Hartmetall mit 9,5% Gew.-% Co und niedrigem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Die Koerzitivfeldstärke beträgt 6,1 kA/m, die magnetische Sättigung ist  $\sigma = 1,18 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  bzw.  $4\pi\sigma = 14,8 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ , Härte HV30 =

990, Biegebruchfestigkeit = 2720 MPa. Im Makrobereich enthält das Hartmetall runde WC-Körner, Co-Binder und keine  $\eta$ -Phase.

Als Referenz wurde ein konventionelles Hartmetall mit 9,5% Co und normalem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Die Koerzitivfeldstärke beträgt 4,3 kA/m, magnetische Sättigung  $\sigma = 1,42 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  bzw.  $4\pi\sigma = 17,8 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ , Härte HV30 = 1020, Biegebruchfestigkeit = 2010 MPa.

Die TEM-Untersuchungen des neuen Hartmetalls zeigen, daß die W-Konzentration im Binder 19 bis 21 Atom-% betragen und der Binder Nano-Partikel enthält. Die Gitterkonstante von fcc-Co im Binder beträgt 0,368 nm.

Es wurden Meißel mit Schneidelementen aus den beiden Hartmetallen hergestellt und im Labor beim Schneiden von abrasivem Beton sowie Granit getestet. Die Meißel wurden auch in einer Kohlemine beim Schneiden von Kohle/Sandstein mit hohem Sandsteingehalt getestet. Mit den Meißeln mit Schneidelementen aus dem neuen Hartmetall konnten Schneidleistungen von 700 m Beton bis zum Verschleiß von 1 mm erreicht werden, während bei den Meißeln mit konventionellem Hartmetall bei gleichem Verschleiß die Schneidleistung nur 100 m betrug. Die Standzeit der Meißel beim Granitschneiden mit dem neuen Hartmetall war ca. 2,5 mal größer als die der Meißel mit konventionellem Hartmetall.

Beim 3. Feldtest wurden zwei Schneidköpfe mit den Schneidelementen der beiden Hartmetalle bestückt. Die beiden Schneidköpfe mit den Meißeln mit dem neuen Hartmetall erreichten eine Schneidleistung von 3000 m<sup>3</sup> Kohle/Sandstein. Sie übertrafen damit die Schneidleistung der Schneidköpfe der

Meißel mit konventionellem Hartmetall um etwa das Doppelte. Der Feldtest zeigte auch, daß sich in dem neuen Hartmetall signifikant weniger thermische Risse gebildet hatten als in dem konventionellen Hartmetall.

#### Beispiel 4:

Es wurde ein WC-Co-Hartmetall mit 6,5% Gew.-% Co und niedrigem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Die Koerzitivfeldstärke dieses Hartmetalls beträgt 31,2 kA/m, die magnetische Sättigung ist  $\sigma = 0,75 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  bzw.  $4\pi\sigma = 9,4 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ , die Härte beträgt HV30 = 2020, die Biegebruchfestigkeit beträgt 2900 MPa und die Bruchzähigkeit  $K_{1c} = 12,4 \text{ MPam}^{1/2}$ . Die W-Konzentration im Binder der Probe beträgt 17 bis 18 Atom-% und der Binder enthält Nano-Partikel, die in fcc-Co eingebettet sind. Die Konzentration der Nano-Partikel im Binder wurde durch das Linienschnittverfahren bestimmt. Die Konzentration der Nano-Partikel beträgt  $7,0 \pm 0,5 \text{ Vol.-%}$ . Als Referenz wurde ein konventionelles Hartmetall ohne Nano-Partikel mit 6,5% Co und normalem Kohlenstoffgehalt hergestellt. Die Koerzitivfeldstärke des Referenzhartmetalls beträgt 31,0 kA/m, magnetische Sättigung  $\sigma = 0,97 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  bzw.  $4\pi\sigma = 12,2 \mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ , Härte HV30 = 1810, Biegebruchfestigkeit = 1900 Mpa, Bruchzähigkeit  $K_{1c} = 9,3 \text{ MPam}^{1/2}$ . Somit besitzt auch in diesem Fall das neue Hartmetall erkennbar eine bessere Kombination aus Härte, Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit.

Erfindungsgemäß werden insoweit nach den durchgeführten Untersuchungen Hartmetalle bevorzugt, deren Dhkl-Wert der geordneten Phasen bis zu 0,215 nm  $\pm$  0,007 nm beträgt.

Durch den oben beschriebenen Binder weisen die erfindungsgemäßen Hartmetalle mit grobkörnigem Gefüge eine verbesserte Kombination von Biegebruchfestigkeit, Bruchzähigkeit und Verschleißfestigkeit auf. Werkzeuge mit diesen Hartmetallen besitzen eine sehr hohe Leistung im Bereich des Gestein- und Asphaltschneidens und haben als Verschleißteile eine erheblich verlängerte Standzeit.

## Patentansprüche

1. Hartmetall aus WC für Werkzeuge zum mechanischen Bearbeiten von insbesondere Gestein, Beton und Asphalt, mit 5 bis 25 Gew.-% Binder auf der Basis von Co oder Co und Ni und mit einer Koerzitivfeldstärke bis 17,0 kA/m, dadurch gekennzeichnet, daß das Hartmetall eine magnetische Sättigung ( $\sigma$  oder  $4\pi\sigma$ , jeweils in Einheiten von Mikrottesla mal Kubikmeter pro Kilogramm) in Abhängigkeit des Co-Anteils (X) in Gew.-% des Hartmetalls in einem Bereich von  
 $\sigma = 0,11X$  bis  $\sigma = 0,137X$  oder  
 $4\pi\sigma = 0,44\pi X$  bis  $4\pi\sigma = 0,548\pi X$  aufweist.
2. Hartmetall nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß seine Koerzitivfeldstärke maximal 9,5 kA/m beträgt.
3. Hartmetall nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß seine Koerzitivfeldstärke maximal 8,0 kA/m beträgt.
4. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß seine Koerzitivfeldstärke maximal 7,2 kA/m beträgt.
5. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß seine Koerzitivfeldstärke in einem Bereich von 1,6 kA/m bis 6,4 kA/m liegt.
6. Hartmetall aus WC für Werkzeuge zum mechanischen Bearbeiten von insbesondere Gestein, Beton und Asphalt, mit 5 bis 25 Gew.-% Binder auf der Basis von Co oder Co und Ni und mit einer Koerzitivfeldstärke über 17,0 kA/m, dadurch gekennzeichnet, daß das Hartmetall eine Koerzitivfeldstärke bis zu 30,0

kA/m und eine magnetische Sättigung ( $\sigma$  oder  $4\pi\sigma$ , jeweils in Einheiten von Mikrottesla mal Kubikmeter pro Kilogramm) in Abhängigkeit des Co-Anteils (X) in Gew.-% des Hartmetalls in einem Bereich von

$$\sigma = 0,11X \text{ bis } \sigma = 0,130X \text{ oder}$$

$$4\pi\sigma = 0,44\pi X \text{ bis } 4\pi\sigma = 0.520\pi X \text{ aufweist.}$$

7. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß seine WC-Mittelkorngröße in einem Bereich von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  liegt.

8. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß seine WC-Mittelkorngröße in einem Bereich von 2  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  liegt.

9. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß seine WC-Mittelkorngröße in einem Bereich von 4  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  liegt.

10. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu insgesamt 0,4 Gew.-% Ta, Nb und/oder Ti in Form kubischer Karbide und/oder fester Lösung im Binder enthält.

11. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu jeweils 1,5 Gew.-% Cr, Mo, V, Zr und/oder Hf in Form von Karbiden und/oder festen Lösungen im Binder enthält.

12. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder Nano-Partikel aus geordneten Phasen von W, Co und/oder C enthält.



13. Hartmetall aus WC mit 5 bis 25 Gew.-% Binder auf der Basis von Co oder Co und Ni, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder mindestens 5 Vol.-% Nano-Partikel aus geordneten Phasen von W, Co und/oder C enthält und das Hartmetall eine magnetische Sättigung ( $\sigma$  oder  $4\pi\sigma$ , jeweils in Einheiten von Mikrottesla mal Kubikmeter pro Kilogramm) in Abhängigkeit des Co-Anteils (X) in Gew.-% des Hartmetalls in einem Bereich von

$$\sigma = 0,11X \text{ bis } \sigma = 0,137X \text{ oder}$$

$$4\pi\sigma = 0,44\pi X \text{ bis } 4\pi\sigma = 0,548\pi X \text{ aufweist.}$$

14. Hartmetall nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 40 Gew.-% Karbide, Nitride und/oder Karbonitride von Ta, Nb, Ti, V, Cr, Mo, B, Zr und/oder Hf enthält.

15. Hartmetall nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Nano-Partikel Ni, Fe, Ta, Nb, Ti, V, Cr, Mo, Zr und/oder Hf enthalten.

16. Hartmetall nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Nano-Partikel mit der Kobaltmatrix kohärent sind.

17. Hartmetall nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der größte meßbare Dhkl-Wert der geordneten Phasen der Nano-Partikel  $0,215 \text{ nm} \pm 0,007 \text{ nm}$  beträgt.

18. Hartmetall nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest Teile der Nano-Partikel eine hexagonale Gitterstruktur haben.

19. Hartmetall nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest Teile der Nano-Partikel eine kubische Gitterstruktur haben.

20. Hartmetall nach einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Nano-Partikel aus einer oder mehrerer der Phasen  $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$  mit  $x = 1$  bis 7,  $y = 1$  bis 10 und  $z = 0$  bis 4 bestehen.

21. Hartmetall nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Nano-Partikel aus einer Phase  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  bestehen.

22. Hartmetall nach einem der Ansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Nano-Partikel aus einer oder mehreren intermetallischen Phasen von W und Co bestehen.

23. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die WC-Körner teilweise oder sämtlich rund sind.

24. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die W-Konzentration im Binder in einem Bereich von 10 bis 30 Atom-% liegt.

25. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es 3 bis 60 Vol.-% Diamant- Körner mit einer Beschichtung aus Karbiden, Karbonitriden und/oder Nitriden von Ti, Ta, Nb, W, Cr, Mo, V, Zr, Hf und/oder Si enthält.

26. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder fcc-Co und/oder hcp-Co in Form einer festen Lösung von W

und/oder C in Co aufweist.

27. Hartmetall nach Anspruch 11 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Gitterkonstanten der festen Lösung 1 % bis 5 % größer als die von reinem Co sind.

28. Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder bis zu 30 Gew.-% Fe enthält.

29. Werkzeug zum mechanischen Bearbeiten von insbesondere Gestein, Beton und Asphalt, mit zumindest einem Schneidelement, dadurch gekennzeichnet, daß das Schneidelement aus einem Hartmetall nach einem der Ansprüche 1 bis 28 besteht.

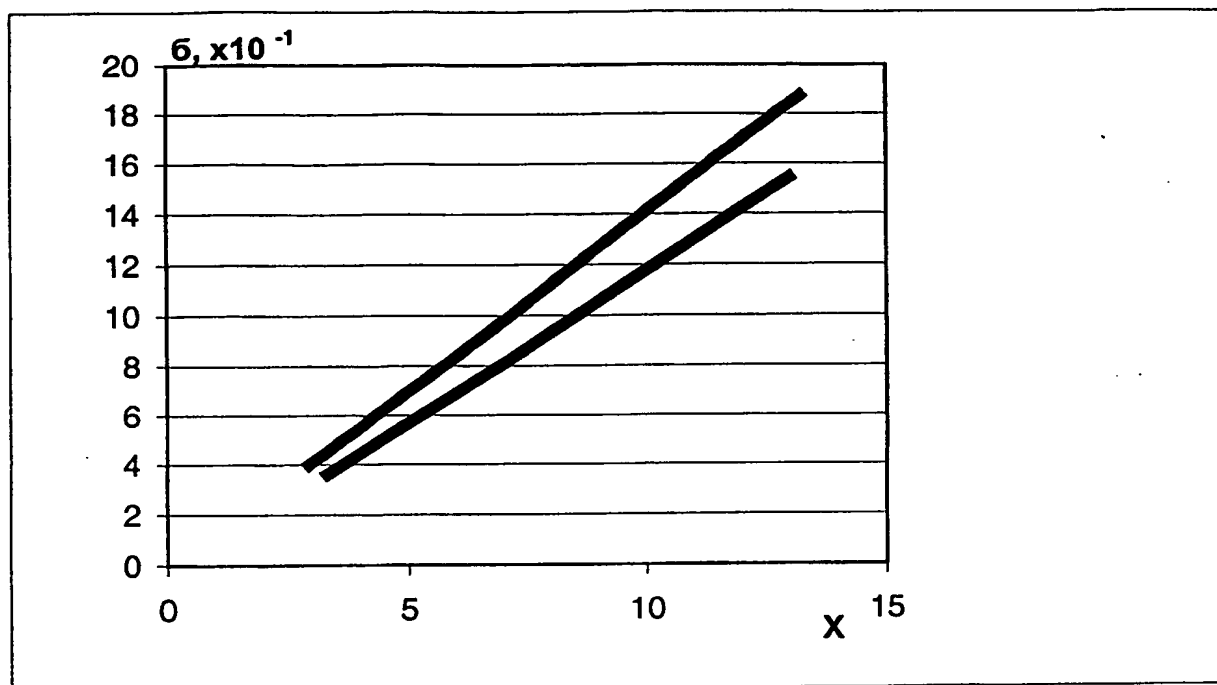


Abb. 1: Die Grenzwerte der magnetischen Sättigung  $\sigma \cdot 10^{-1}$  in  $\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$  und des Co-Gehalts in Gew.-% ( $X$ ). Die obere Linie zeigt die oberen und die untere Linie zeigt die unteren Werte der magnetischen Sättigung in bezug auf den Co-Gehalt.

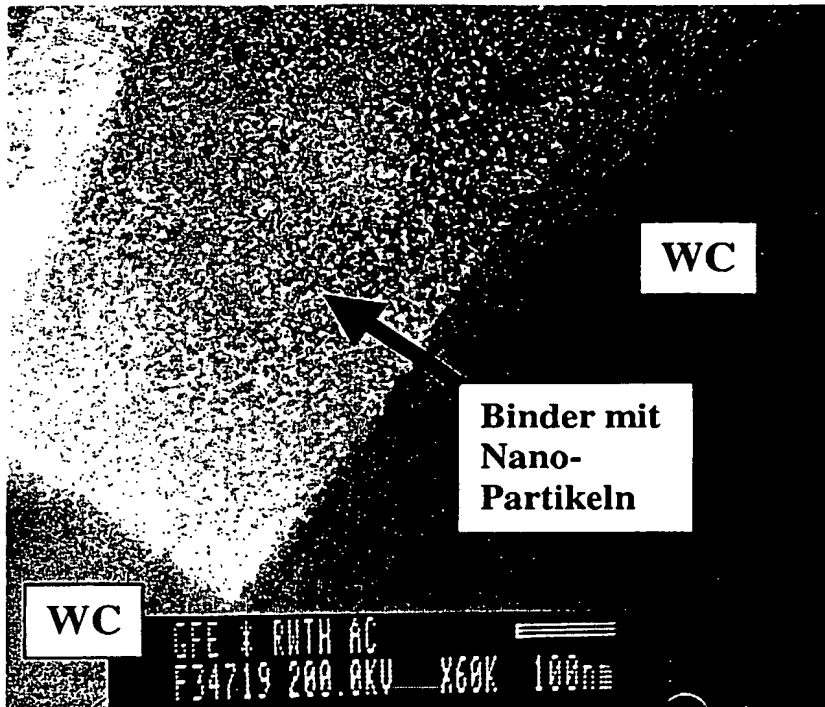


Abb. 2: Der Binder mit Nano-Partikeln.

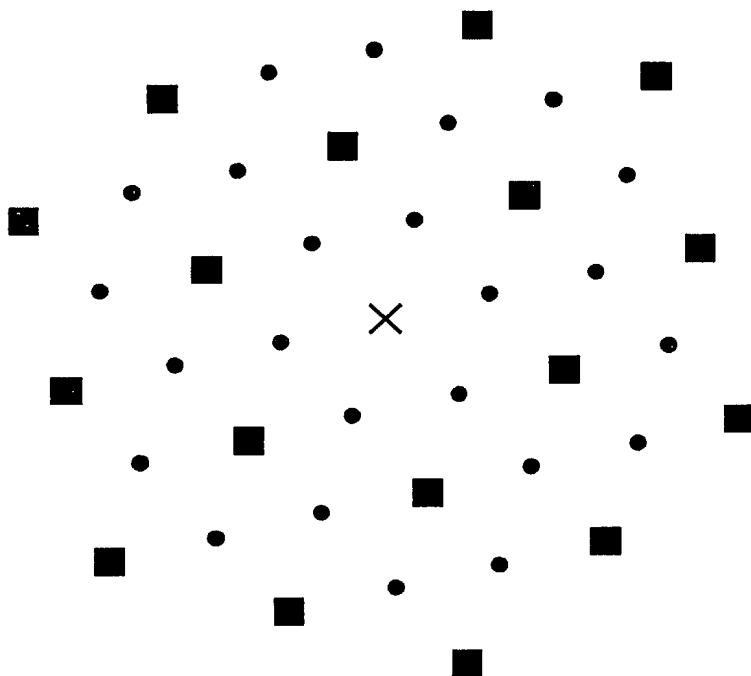
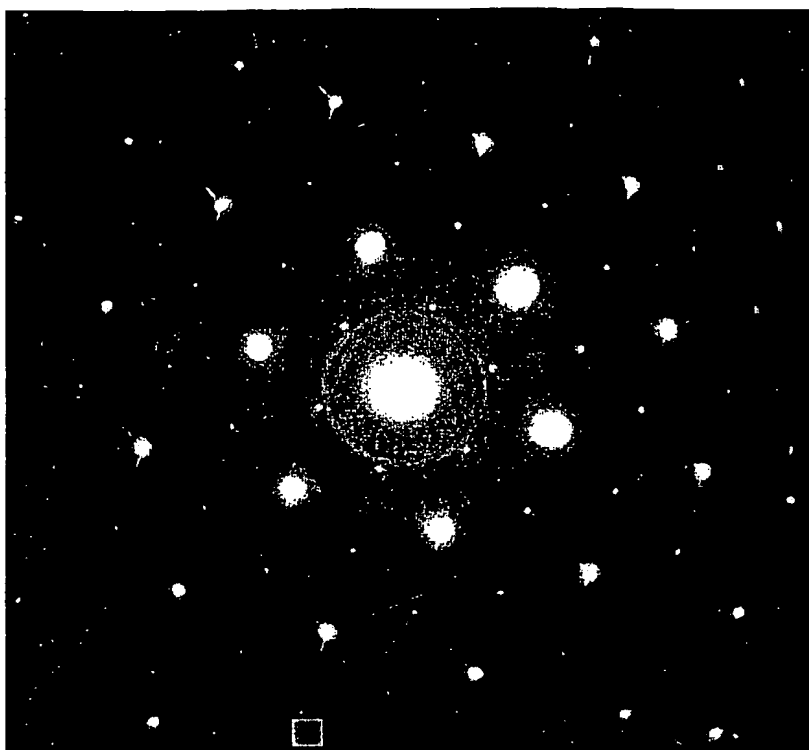
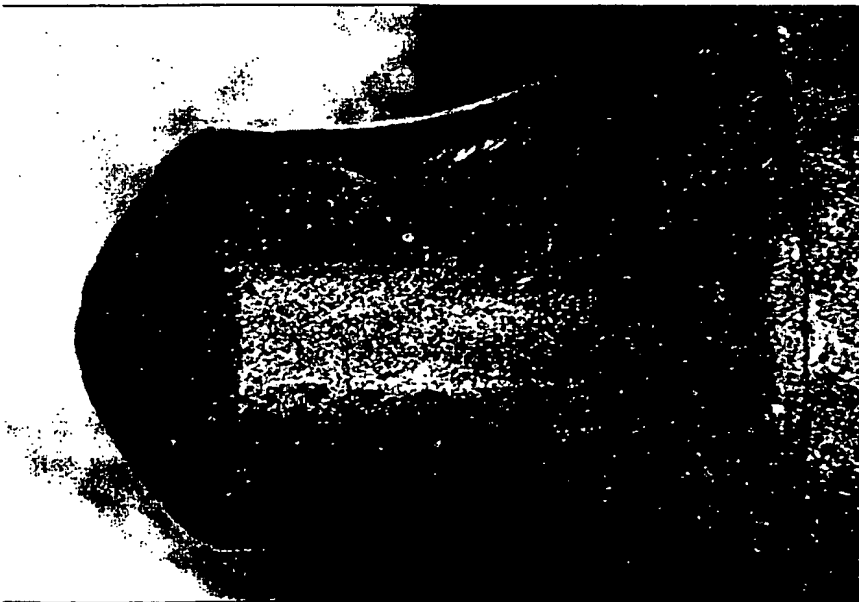


Abb. 3:

Elektronenbeugung des Binders:  
Quadrate - Reflexe des fcc-Kobalts  
Kreise - Reflexe der Nano-Partikel  
Kreuz - Zentrum gegenüber dem Elektronenstrahl



Meißel mit dem konventionellen Hartmetall.



Meißel mit dem neuen Hartmetall

Abb. 4: Während des Feldtests verschlissene Meißel nach identischen Arbeitsbedingungen.